

(19)日本特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願番号

特開2000-319325

(P2000-319325A)

(43)公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 F 20/00  
A 6 1 K 7/00

識別記号

F I  
C 0 8 F 20/00  
A 6 1 K 7/00テ-7コ-1' (参考)  
J  
N  
P

7/032

7/032

審査請求 有 請求項の数18 O.L. (全 13 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-105434(P2000-105434)  
 (22)出願日 平成12年4月6日(2000.4.6)  
 (31)優先権主張番号 9 9 0 4 2 5 5  
 (32)優先日 平成11年4月6日(1999.4.6)  
 (33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 391023932  
 ロレアル  
 L O R E A L  
 フランス国/パリ, リュ ロワイヤル 14  
 (72)発明者 ナタリー ムジャン  
 フランス国 75011 パリ, リュ ティト  
 ン 18  
 (74)代理人 100109726  
 弁理士 園田 吉隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 星形構造を有するポリマーを含有する組成物、該ポリマー及びそれらの用途

## (57)【要約】

【課題】 擦りあわせた場合の皮膜の摩耗度合いを緩和できる程の十分な硬度を有すると同時に、欠損、衝撃、摩擦、引っ搔き及び/又は圧迫作用に対する良好な耐性が得られる程の可撓性/柔軟性を示す皮膜を得るためのポリマー又は組成物を提供する。

## 【解決手段】 次の式(I):

A-((M 1)<sub>p</sub> <sub>1</sub> -(M 2)<sub>p</sub> <sub>2</sub> -(M i)<sub>p</sub> <sub>j</sub>)<sub>n</sub>  
 (上式中: Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上の整数であり: ((M 1)<sub>p</sub> <sub>1</sub> -(M 2)<sub>p</sub> <sub>2</sub> -(M i)<sub>p</sub> <sub>j</sub>)<sub>n</sub>は、重合指標p<sub>1</sub>を有する、同一又は異なるたモノマーM<sub>i</sub>が重合してなる、分枝として知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なっていてもよく、前記中心Aに共有結合的にグラフトしておる; iは2以上であり、p<sub>1</sub>は2以上である)によって表される「星型」構造を有するポリマーを使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の式(I)：

$$A - \{ (M1)_{p_1} - (M2)_{p_2} - (Mi)_{p_3} \}_n$$

【上式中：

- Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上の整数であり；

-  $\{ (M1)_{p_1} - (M2)_{p_2} - (Mi)_{p_3} \}_n$ は、重合指標 $p_j$ を有する同一又は異なるモノマー-M<sub>i</sub>が重合してなる、「分枝」として知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なっていてもよく、前記中心Aに共有結合的にグラフトしており；

-  $p_1$ は2以上であり、 $p_2$ は2以上である]によって表される「星型」構造を有するポリマーであって、該ポリマーが一又は複数のモノマー-M<sub>i</sub>を含有し、その対応するホモポリマーが、約0°C以上、好ましくは5°C以上、さらに好ましくは10°C以上のT<sub>g</sub>を示し；この又はこれらのモノマー-M<sub>i</sub>が、モノマーの全重量に対して約5～98重量%の量、好ましくは7.5～95重量%の量、さらに好ましくは8.0～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在しており、及び該ポリマーが一又は複数のモノマー-M<sub>j</sub>をさらに含有し、その対応するホモポリマーが、約0°C以下、好ましくは-5°C以下、さらに好ましくは-10°C以下のT<sub>g</sub>を示し；この又はこれらのモノマー-M<sub>j</sub>が、モノマーの全重量に対して約2～4.5重量%の量、好ましくは5～25重量%の量、さらに好ましくは1.0～20重量%の量で、最終ポリマー中に存在している；ことを特徴とするポリマー。

【請求項2】 ポリマー鎖が500～2000000の分子量を有するブロックの形態で提供されることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 モノマーが、次の式：

【化1】



【上式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及びR<sub>4</sub> は互いに独立して：

- 水素原子；

- ハロゲン原子；

- 一又は複数の-OH基及び/又は一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、1～20、好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基；

- 一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、2～10、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルケニル又はアルキニル基；

- 一又は複数のハロゲン、窒素、硫黄又は酸素原子で置換されていてもよい、3～8の炭素原子を有する環状の炭化水素性(シクロアルキル)基；

- ヘテロサイクリル、アリール、付加的なR<sup>b</sup>基で第4級化されていてもよい、NR<sup>b</sup><sub>2</sub>、YP(=Y)R<sup>b</sup><sub>2</sub>、PR<sup>b</sup><sub>2</sub>、NR<sup>b</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>b</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>b</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>b</sup>、SOR<sup>b</sup>、環状NC(=Y)R<sup>b</sup>、YC(=Y)R<sup>b</sup>、C(=Y)NR<sup>b</sup>R<sup>b</sup>、C(=Y)R<sup>b</sup>、CNであって、

- YはO、S又はNR<sup>b</sup> (好ましくはO)を表し、

- R<sup>b</sup>は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ又はアルコキシ基；OH基；M'がアルカリ金属であるOM'基；アリールオキシ基又はヘテロサイクリルオキシ基を表し；

- R<sup>b</sup>とR<sup>b</sup>は互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し；R<sup>b</sup>とR<sup>b</sup>は結合して、2～7、好ましくは2～5の炭素原子を有するアルキレン基を形成可能であり；

- R<sup>b</sup>はH、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表す、ものから選択される基；

- -COOR基であって、Rが直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基であり、一又は複数のハロゲンで置換されていてもよいもの；

- -CONHR'基であって、R'が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び/又は酸素で置換されていてもよいもの；

- -OCOR''基であって、R''が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で、1～20の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び/又は酸素で置換されていてもよいもの；

- Rが、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ又はヘテロサイクリルオキシ基である、-OCO-R-シロキサン基、-COOR-シロキサン基、-CONHR-シロキサン基、-R-シロキサン基等の基である、少なくとも1つのケイ素原子を含有する基；

- R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>基は互いに結合して、1から6の炭素原子を有するアルキル基及び/又は窒素及び/又は酸素及び/又はハロゲンの一又は複数で置換可能な式(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>の環を形成可能なもの；から選択される]に相当するエチレン性不饱和と有するラジカル重合可能な化合物から、單独又は混合物として選択されることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】 モノマーが：

- (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル又はtert-ブチル-(メタ)アクリラート等で、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコール類等の芳香族アルコール類及び/又は直鎖状、分枝状又は環状の

脂肪族アルコール類から得られるアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類；

- 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート等のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル(メタ)アクリラート類；
- ヒドロキシル又はエーテル末端を有するエチレンリコール、ジエチレンリコール又はポリエチレンリコール(メタ)アクリラート類；
- 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル又はtert-ブチル安息香酸ビニル等で、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルコール類等の芳香族アルコール類及び/又は直鎖状又は分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>又は環状のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；
- N-ビニルビロドリン；ビニルカプロラクタム；1～6の炭素原子を有するビニル-N-アルキルビロール類；ビニルオキソゾール類；ビニルチアゾール類；ビニルビリミジン類；ビニルイミダゾール類；及びビニルケトン類；
- アクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミド類等の(メタ)アクリルアミド類；及びtert-ブチルアクリルアミド等の、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アミン類等の芳香族アミン類及び/又は直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類；
- エチレン、アプロビレン、スチレン又は置換されたスチレン等のオレフィン類；
- ペルフルオロアルキル単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類等のフッ化又は過フッ化されたアクリル又はビニルのモノマー；
- ジメチルアミノエチル(メタ)アクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、ビニルアミン、ビニルビリジン又はジアリルジメチルアンモニウムクロドリ等の、遊離、又は部分的もしくは完全に中和された、又は部分的もしくは完全に第4級化された形態で、アミン官能基を有するモノマー；
- 環状のスルホン類(プロパン-スルホン)により、又は(クロロ酢酸ナトリウム等の)移動性ハイドロイドを含有するカルボン酸のナトリウム塩により、アミン官能基を有するエチレン性不飽和を有するモノマーを、部分的又は完全に第4級化して得られるスルホベタイン類又はカルボキシベタイン類；
- シロキサン単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類等の、シリコーンを含有する(メタ)アクリラート類又は(メタ)アクリルアミド類；
- それらの混合物；から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項5】 モノマーが：

- C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>アルコール類等の直鎖状又は分枝状の脂肪族アルコール類から得られる(メタ)アクリル酸エス

タル類；

- ペルフルオロアルキル単位を有するC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>(メタ)アクリル酸エステル類；
- シロキサン単位を有するC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>(メタ)アクリル酸エステル類；
- アクリルアミド、メタクリルアミド又はジ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミド類等の(メタ)アクリルアミド類；又はtert-ブチルアクリルアミド等の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アミン類等の芳香族アミン類及び/又は直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類から得られる(メタ)アクリルアミド類、；
- 直鎖状又は分枝状のC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>又は環状のC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；
- ビニルカプロラクタム；
- 置換されていてもよいエチレン；
- それらの混合物；から選択されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項6】 少なくとも1つのモノマーM<sub>i</sub>又はM<sub>j</sub>が、酸、アルコール、アミン及び/又はアミド単位等の親水性単位を含有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項7】 110未満、好ましくは1～70、さらに好ましくは5～55の表面硬度を有する皮膜が得られるものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のポリマー。

【請求項8】 生理学的に許容可能な媒体に請求項1ないし7のいずれか1項に記載のポリマーを含有せしめてなることを特徴とする組成物。

【請求項9】 化粧品的又は製薬的に許容可能な媒体を含有する化粧品用又は製薬用組成物の形態で提供されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 可塑剤及び/又は着色剤等の皮膜を形成可能な付加的な薬剤をさらに含有することを特徴とする請求項8又は9に記載の組成物。

【請求項11】 前記ポリマーが、乾燥基準で組成物の全重量に対して1～60重量%、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%の量で存在していることを特徴とする請求項8ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 ポリマーが、アルコール又は水性/アルコール相等の水性、有機又は水性/有機相、及び/又は脂肪相に溶解又は分散した形態で媒体中に存在していることを特徴とする請求項8ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 水中油型又は油中水型エマルション；水性又は油性の分散液又は溶剤分散液；水性又は油性の溶液又は溶剤溶液の形態；増粘又はゲル化した流動体の形態、半固体状の形態又は柔軟なペースト状の形態；又はスティック又はチューブ等の固体状の形態で提供され

ることを特徴とする請求項8ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 有機溶媒の溶液又は分散液、又は水性の溶液又は分散液の形態で提供されることを特徴とする請求項8ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 天然のものでも人工的なものでも、爪、睫毛、眉毛及び体毛を含む毛髪等のケラチン繊維のマークアップ用又は手入れ用製品の形態で提供されることを特徴とする請求項8ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項16】 爪の手入れ用ベース、ネイルラッカー、睫毛及び/又は眉毛用のマスカラ、毛髪用のマスカラ、又は毛髪の手入れ用又はスタイリング用組成物の形態で提供されることを特徴とする請求項8ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 請求項8ないし16のいずれか1項に記載の化粧品用組成物を、毛髪、睫毛、眉毛又は爪に適用することからなることを特徴とする毛髪、睫毛、眉毛又は爪の美容処理方法。

【請求項18】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載のポリマーからなる、欠損、衝撃、摩擦、引っ掻き及び/又は圧迫作用に対して良好な耐性を示す皮膜を得るための薬剤。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高度に特定的な規則構造を有する少なくとも1つのポリマーを適切な媒体中に含有してなる組成物、特に化粧品用又は製薬用組成物に関する。これらの組成物は、マークアップの分野における特定の用途を有しており、ケラチン物質、特に爪、睫毛、眉毛及び毛髪に適用することができる。

##### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ケラチン物質に適用される組成物、例えばネイルラッカーや爪の手入れ用ベースは、有機又は水性の溶媒に皮膜形成ポリマーを溶解又は分散させたもの。着色物質、例えば染料、及び一般的な可塑剤及びレオロジー剤(reological agents)を通常含有する。

【0003】 ネイルラッカーが有しなければならない主な特徴としては、皮膚及び爪を刺激することなく、手早く適用でき、乾燥時間が短く、良好な光沢を有する均質な皮膜が得られるといったことを特に挙げることができる。また、特に衝撃の場合において、ラッカーの欠損に対する良好な耐性に至る可塑性、さらには柔軟性のある皮膜を形成し、摩擦の場合においては、皮膜の摩擦度合いを緩和し、さらには回避できる程の十分な硬度を有する皮膜を形成する組成物の探求がなされている。

【0004】 よって、通常のネイルラッカーの調製においては、皮膜形成物質、例えばニトロセルロースが、必要に応じて他のポリマー、例えばアクリル樹脂又はアル

キド樹脂、及び可塑剤と組合されて使用されている。可塑剤の役割はマークアップ皮膜に柔軟性を付与することである。これは、皮膜形成ポリマーを単独で使用すると、一般に、すぐ摩耗してしまう、堅く、脆く、また傷つきやすい皮膜になるからである。しかしながら、可塑剤を添加すると、例えば皮膜が黄変したり、組成物が光及び/又は熱に対して不安定になったり、光沢や流動性に欠けるといった他の欠点が生じるおそれがある。

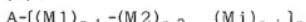
【0005】 さらに、今までに知られている多くの組成物は、表面が容易に摩耗するといった欠点を示し、よって使用者は、所定の間隔を開けてかなり頻繁に、損傷を受けた層を除去した後に新たなネイル層を適用して、層を一新しなければならなかった。この摩耗を克服するためには、皮膜を強固にする性質を有する薬剤、例えばシリカを組成物に導入するものがある。

【0006】 今まで、一方では柔軟性/可挠性のある皮膜で、他方では硬度のある皮膜を折衷させることは困難であることが見出されている。この問題が本発明の基礎を形成する。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 このため、本出願人は、摩擦の場合において皮膜の摩耗度合いを緩和できる程の十分な硬度を有すると同時に、欠損に対する良好な耐性が得られる程の可塑性/柔軟性を示す皮膜の作製を成功させるとの課題を提起した。

【0008】 よって、本発明の主題事項は、次の式(1)：



[上式中：

— Aは「n」の官能性(functionality)を有する多官能中心(polyfunctional centre)を表し、nは2以上の整数である；

—  $[(M1)_{p_1}-(M2)_{p_2}-(M_i)_{p_j}]$ は、重合指標(polymerization index)  $p_j$ を有する、同一又は異なるモノマー  $M_i$  が重合してなる、「分枝(branch)」としても知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なっていてもよく、前記中心Aに共有結合的にグラフトしており；

—  $i$ は2以上であり、 $p_j$ は2以上である]によって表される「星型」構造を有するポリマーであって、該ポリマーが一又は複数のモノマー  $M_i$  を含有し、対応するホモポリマーが、約0°C以上、好ましくは5°C以上、さらに好ましくは10°C以上のT<sub>g</sub>を示し；これ又はこれらのモノマー  $M_i$  が、モノマーの全重量に対して約5%～98重量%の量、好ましくは7.5%～95重量%の量、さらに好ましくは8.0%～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの；及び該ポリマーが一又は複数のモノマー  $M_j$  をさらに含有し、対応するホモポリマーが、約0°C以下、好ましくは-5°C以下、さらに好ま

くは-10°C以下のTgを示し；これ又はこれらのモノマーM<sub>1</sub>g、モノマーの全重量に対して約2~45重量%の量、好ましくは5~25重量%の量、さらに好ましくは10~20重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの；ある。

【0009】本発明の他の主題事項は、生理学的に許容可能な媒体中に、上述した少なくとも1つポリマーを含有してなる組成物である。

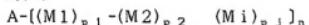
【0010】本発明の他の主題事項は、上述した化粧品用組成物を、毛髪、睫毛、眉毛又は爪に適用することからなることを特徴とする、毛髪、睫毛、眉毛又は爪の美容処理方法にある。

【0011】本発明の他の主題事項は、欠損、衝撃、摩擦、引っ搔き及び/又は圧迫作用に対して良好な耐性を示す皮膜を得るための、化粧品用組成物における又は製薬用組成物の調製における、上述した少なくとも1つポリマーの使用、換言すれば、上述した少なくとも1つポリマーからなる、欠損、衝撃、摩擦、引っ搔き及び/又は圧迫作用に対して良好な耐性を示す皮膜を得るための薬剤にある。

【0012】本出願人は、本発明に係るポリマーを使用すると、適用が容易で、結果として良好な光沢を有する均質な皮膜となる組成物が得られることを見出した。さらに、得られた皮膜は、攻撃、例えば衝撃、摩擦、引っ搔き又は圧迫作用に対する耐性が改善されているため、より長い寿命を示す。

【0013】本発明の組成物は、適用が容易で、特に爪の上に容易に広がる。特に本発明の組成物においては、ケラチン繊維、例えば、天然のものであろうと人工的なものであろうと、爪、睫毛、眉毛及び体毛を含む毛髪のメークアップ又は手入れの分野において特に好適な用途を有する。

【0014】よって、本発明の組成物は、一般的に次の式(I)：



[上式中：

- Aは「n」の官能性を有する多官能中心を表し、nは2以上、好ましくは4~10の整数であり；

- [(M1)\_{p\_1} - (M2)\_{p\_2} - (M1)\_{p\_3}]\_nは、重合指標p<sub>j</sub>を有する、同一又は異なるモノマーM<sub>i</sub>が重合してなる、「分枝」としても知られているポリマー鎖を表し、各分枝は同一でも異なっていてもよく、前記中心Aに共有結合の形でグラフトしており；

- iは2以上、好ましくは2~10であり；

- p<sub>j</sub>は2以上、好ましくは10~20000である]によって表すことのできる「星型」構造を有する有するポリマーを含有する。

【0015】ポリマー鎖は、好ましくは500以上で2000000までの範囲の分子量を有するブロックの形態で提供される。好ましい実施態様において、本発明で

使用されるポリマーは、「リビング」ラジカル重合としても知られている制御ラジカル重合(controlled radical polymerization)により調製することができる。この技術により、特に従来のラジカル重合に固有の制約を克服することができる。すなわち形成されるポリマー鎖の長さを制御して、ブロック構造を得ることができる。

【0016】制御ラジカル重合により、成長ラジカル種が不活性化される反応、特に停止段階を減少させることができると、この反応は通常のラジカル重合反応では不可逆かつ非制御的な形でポリマー鎖の成長を妨害するものである。停止反応の確率を低減するために、低解離エネルギーの結合によって、いわゆる「休眠(dormancy)」活性種を形成することにより、成長ラジカル種を一時的かつ可逆的な形でブロックすることができる。

【0017】特にC=ONR型の結合(ニトロキシルとの反応)を使用する可能性を挙げることができ；これは、特に巨大分子(Macromolecules), 1997, 第30巻, 4238-4242頁に刊行されている「ニトロキシ-官能化ターミネータを使用するアニオン重合によるニトロキシ-官能化ポリブタジエンの合成(Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator)」の文献で例証されている。

【0018】また、(金属性/リガンド錯体の存在下において)C-Hアライド型の結合を使用する可能性も挙げることができる。そして、これは、ATRPなる略語でも知られている原予移動ラジカル重合として記述されている。この種の重合により、形成されるポリマーの質量が制御され、鎖の重量による多分散系指標(polydispersity index)が低くなる。

【0019】原子移動ラジカル重合は、一般的に：

- 一又は複数のラジカル的に重合可能なモノマーを、
- 少なくとも1つのラジカル的な移動が可能な原子又は基を有する開始剤と、
- 「休眠」ポリマー鎖及び開始剤と共に、還元段階に関与する遷移金属を含有する化合物と、
- 硫素(N)、酸素(O)、リン(P)又は硫黄(S)を含有し、遷移金属を含んでなる前記化合物との結合を介して配位結合可能な化合物、又は炭素原子を含んでなり、遷移金属を含んでなる前記化合物にπ又はσ結合を介して配位結合可能な化合物から選択することができるリガンドと、その存在下において重合させることにより実施され、生成中におけるポリマーと遷移金属を含んでなる前記化合物との間の直接的結合の生成が回避される。この方法は、特に国際公開第97/18247号に例証されており、その教示は、本発明の範囲に入るポリマーを調製する際に当業者により参照され得る。

【0020】モノマー、開始剤(類)、遷移金属を含有する化合物(類)及びリガンド(類)の種類及び量は、当業者

であれば、所望される結果に従って自身の知識全体に基づき選択するであろう。

【0021】特にモノマー「M」は、次の式：  
【化2】



[上式、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は互いに独立して：

- 水素原子；
- ハロゲン原子；
- 一又は複数の-OH基及び/又は一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、1～20、好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキル基；
- 一又は複数のハロゲンで置換されていてもよい、2～10、好ましくは2～6、さらに好ましくは2～4の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルケニル又はアルキニル基；
- 一又は複数のハロゲン、窒素、硫黄又は酸素原子で置換されていてもよい、3～8の炭素原子を有する環状の炭化水素性(hydrocarbonaceous) (シクロアルキル) 基；
- CN、C(=Y)R<sup>5</sup>、C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、YC(=Y)R<sup>5</sup>、環状NC(=Y)R<sup>5</sup>、SOR<sup>5</sup>、SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>、NR<sup>8</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>、PR<sup>5</sup><sub>2</sub>、P(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub>、YPR<sup>5</sup><sub>2</sub>、Y(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub>、NR<sup>8</sup><sub>2</sub>で、付加的なR<sup>8</sup>基で第4級化されていてもよいもの、アリール及びヘテロサイクリカルであって、
- YはO、S又はNR<sup>8</sup> (好ましくはO)を表し、
- R<sup>5</sup>は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ又はアルコキシ基；OH基；M' = アルカリ金属であるOM'基；アリールオキシ基又はヘテロサイクリカルオキシ基を表し；
- R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は互いに独立して、H又は直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し；R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>は結合して、2～7、好ましくは2～5の炭素原子を有するアルキレン基を形成可能であり；
- R<sup>8</sup>はH、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表す、ものから選択される基；
- -COOR基であって、Rが直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基であり、一又は複数のハロゲンで置換されていてもよいもの；
- -CONHR'基であって、R'が水素、又は飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～6の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び/又は酸素で置換されていてもよいもの；
- -OCOR''基であって、R''が水素、又は飽和又

は不飽和、直鎖状又は分枝状で、1～20の炭素原子を有する炭化水素性基であり、一又は複数のハロゲン、窒素及び/又は酸素で置換されていてもよいもの；

- Rが、直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ又はヘテロサイクリカルオキシ基である、-OCO-R-シロキサン基、-COOR-シロキサン基、-CONHR-シロキサン基、-R-SiR<sup>4</sup>-基等の基である、少なくとも1つのケイ素原子を含有する基；から選択される]に相当するエチレン性不飽和を有するラジカル重合可能な化合物から、単独で又は混合物として選択することができる。

【0022】「シロキサン」という用語は、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>が互いに独立して、水素；ハロゲン；飽和又は不飽和、直鎖状又は分枝状で1～36の炭素原子を有し、一又は複数のハロゲン、窒素及び/又は酸素で置換されていてもよい炭化水素性基；又は1～20の炭素原子を有する環状の炭化水素性基を示し；nが1以上である、(-SiR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>O<sub>n</sub>)<sub>m</sub>単位を有する化合物を意味すると理解されるものである。特に、1～200、好ましくは100未満の繰り返し単位を有するポリジメチルシロキサン類(PDMS)を挙げることができる。

【0023】さらに、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに結合して、一又は複数のハロゲン及び/又は酸素及び/又は窒素及び/又は1～6の炭素原子を有するアルキル基で置換可能な式(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>の環を形成することもできる。

【0024】「アリール」又は「ヘテロサイクリル」という用語は、従来技術である国際公開第97/18247号において説明され、当業者に一般的に理解されている定義のものを意味すると理解されるものである。

【0025】好ましくは、モノマーMは：

- 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アルコール類、及び/又は芳香族アルコール類、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコール類から得られるアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル又は(メタ)アクリル酸tert-ブチル；
- C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル(メタ)アクリラート類、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート又は2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート；
- ヒドロキシル又はエーテル末端を有するエチレンギリコール、ジエチレンギリコール又はポリエチレンギリコール(メタ)アクリラート類；
- 直鎖状又は分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>又は環状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>脂肪族アルコール類、及び/又は芳香族アルコール類、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル又はtert-ブチル安息香酸ビニル；

- N-ビニルビロリドン；ビニルカプロラクタム；1～6の炭素原子を有するビニル-N-アルキルビロール類；ビニルオキサゾール類；ビニルチアゾール類；ビニルピリミジン類；ビニルイミダゾール類；及びビニルケトン類；
- 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類、及び又は芳香族アミン類、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アミン類から得られる(メタ)アクリラミド類、例えばtert-ブチラクリラミド；及び(メタ)アクリラミド類、例えばアクリラミド、メタクリラミド又はジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリラミド類；- オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、スチレン又は置換されたスチレン；
- フッ化又は過フッ化されたアクリル又はビニルのモノマー、特にペルフルオロアルキル単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類；
- 遊離、又は部分的もしくは完全に中和された、又は部分的もしくは完全に第4級化された形態で、アミン官能基を有するモノマー、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリラミド、ビニルアミン、ビニルビリジン又はジアリルジメチルアムニウムクロリド；
- 環状のスルホン類(プロパンスルホン)により、又は移動性ハライド(mobilehalide)(例えば、クロロ酢酸ナトリウム)を含有するカルボン酸のナトリウム塩により、アミン官能基を有するエチレン性不飽和を有するモノマーを、部分的又は完全に第4級化して得られるスルホベタイン類又はカルボキシベタイン類；
- シリコーンを含有する(メタ)アクリラート類又は(メタ)アクリラミド類、特にシロキサン単位を有する(メタ)アクリル酸エステル類；
- それらの混合物；からなる群から選択することができる。

【0026】特に好ましいモノマーは：

- 直鎖状又は分枝状の脂肪族アルコール類、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルコール類から得られる(メタ)アクリル酸エステル類；
- ペルフルオロアルキル単位を有するC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>(メタ)アクリル酸エステル類；
- シロキサン単位を有するC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>(メタ)アクリル酸エステル類；
- 直鎖状、分枝状又は環状の脂肪族アミン類、及び又は芳香族アミン類、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アミン類から得られる(メタ)アクリラミド類、例えばtert-ブチラクリラミド；又は(メタ)アクリラミド類、例えばアクリラミド、メタクリラミド又はジ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル(メタ)アクリラミド類；
- 直鎖状又は分枝状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>又は環状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>脂肪族アルコール類から得られるビニル、アリル又はメタリルのエステル類；

- ビニルカプロラクタム；
- 置換されてもよいステレン；
- それらの混合物；から選択される。

【0027】本発明において、開始剤は、重合によりラジカル的に移動可能な少なくとも2つの原子及び/又は基を有する任意の化合物、特に分子又は重合化合物であってよい。開始剤は、特にラジカル重合、重総合、アニオン又はカチオン重合、又は開環により得ることのできるポリマー又はオリゴマーであってよい。前記移動可能な原子及び/又は基は、ポリマー鎖の末端に位置するものでも又は骨格に沿って位置するものであってよい。

【0028】特に、次の式：

- R<sup>1</sup> <sub>1</sub> CO-X；
- R<sup>1</sup> <sub>1</sub> x R<sup>1</sup> <sub>2</sub> y R<sup>1</sup> <sub>3</sub> z C-(RX)<sub>t</sub>、[ここで、x、y及びzは0～4の範囲の整数を表し、tは1～4の範囲の整数を表し、x+y+z=4-tである]；
- R<sup>1</sup> <sub>3</sub> x C<sub>6</sub>-(RX)<sub>y</sub>、(6つの炭素を有する飽和した環)、[ここで、xは7～11の範囲の整数を表し、yは1～5の範囲の整数を表し、x+y=12である]；
- R<sup>1</sup> <sub>3</sub> x C<sub>6</sub>-(RX)<sub>y</sub>、(6つの炭素を有する不飽和の環)、[ここで、xは0～5の範囲の整数を表し、yは1～6の範囲の整数を表し、x+y=6である]；
- -[(R<sup>1</sup> <sub>1</sub>)(R<sup>1</sup> <sub>2</sub>)(R<sup>1</sup> <sub>3</sub>)C-(RX)<sub>n</sub>]、[ここで、nは1以上である]で、環状又は直鎖状のもの；
- -[(R<sup>1</sup> <sub>2</sub>)<sub>x</sub> C<sub>6</sub> (RX)<sub>y</sub> - R<sup>1</sup> <sub>1</sub>]<sub>n</sub>、[ここで、xは0～6の範囲の整数を表し、yは1～6の範囲の整数を表し、nは1以上であり、x+y=4又は6である]で、環状又は直鎖状のもの；
- -[(R<sup>1</sup> <sub>2</sub>)<sub>x</sub> C<sub>6</sub> (RX)<sub>y</sub> - R<sup>1</sup> <sub>1</sub>]<sub>n</sub>、[ここで、xは0～12の範囲の整数を表し、nは1以上であり、x+y=10又は12である]で、環状又は直鎖状のもの；
- R<sup>1</sup> <sub>1</sub> R<sup>1</sup> <sub>2</sub> R<sup>1</sup> <sub>3</sub> Si-X、
- -[(OSi(R<sup>1</sup> <sub>1</sub>)<sub>x</sub> (RX)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、nは1以上であり、x+y=2である]で、環状又は直鎖状のもの；
- R<sup>1</sup> <sub>1</sub> R<sup>1</sup> <sub>2</sub> N-X<sub>2</sub>、
- (R<sup>1</sup> <sub>1</sub>)<sub>x</sub> P(O)<sub>y</sub> - X<sub>3</sub> - x、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、x+y=5である]；
- (R<sup>1</sup> <sub>1</sub> O)<sub>x</sub> P(O)<sub>y</sub> - X<sub>3</sub> - x、[ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、x+y=5である]；
- -[(R<sup>1</sup> <sub>1</sub>)<sub>x</sub> N<sub>z</sub> P(O)<sub>x</sub> (O-RO)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>、[ここで、xは0～4の範囲の整数を表し、yは1～5の範囲の整数を表し、zは0～2の範囲の整数を表し、nは1以上である]で、環状又は直鎖状のもの；
- R、R<sup>1</sup> <sub>1</sub>、R<sup>1</sup> <sub>2</sub> 及びR<sup>1</sup> <sub>3</sub> は互いに独立して、水素又はハログン原子；直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは1～6の炭

素原子を有するアルキル基；3～8の炭素原子を有するシクロアルキル基；-C(=Y)R<sup>5</sup>、-C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>

又は-R<sup>8</sup>、S i基(R<sup>5</sup>ないしR<sup>7</sup>は上述した定義を参照)；-COC<sub>1</sub>；-OH；-CN；2～20、好ましくは2～6の炭素原子を有するアルケニル又はアルキニル基；オキシラニル(oxiranyl)又はグリシジルで置換されたアルキレン又はアルケニレン基又はオキシラニル又はグリシジル基；アリール、ヘテロサイクリル、アラルキル又はアラルケニル基；又は水素原子の全部又は一部がフッ素、塩素又は臭素等のハロゲン原子、又は1～4の炭素原子を有するアルコキシ基、又はアリール、ヘテロサイクリル、-C(=Y)R<sup>5</sup>、-C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、オキシラニル又はグリシジル基で置換された、1～6の炭素原子を有するアルキル基を表す；

- X<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>又はI<sub>3</sub>等のハロゲン原子、又は-OR'、-SR'、-SeR'、-O-C(=O)R'、-O-PR(=O)R'、-OP(=O)(OR')<sub>2</sub>、-OP(=O)OR'、-O-NR'<sub>2</sub>、-S-C(=S)NR'<sub>2</sub>、-CN、-NC、-SCN、-CNS、-OCN、-CNO及び-N<sub>3</sub>基を表し、ここで、R'は一又は複数のハロゲン原子、特にフッ素及び/又は塩素原子で置換されていてもよく、1～20の炭素原子を有するアルキル基を表し、R<sub>1</sub>は直鎖状又は分枝状で、1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル又はアリール基を表し、さらに-NR'<sub>2</sub>基は、2つのR'基が結合して、5-、6-又は7員の複素環を形成する、環状基(cyclic group)を表すことができるもの、の一つに相当する化合物を挙げることができる。好ましくは、X<sub>1</sub>はハロゲン原子、特に塩素又は臭素原子を表す。

【0029】開始剤は、好ましくは次の式：

- R<sup>1</sup><sub>3</sub>×C<sub>6</sub>-(R<sup>1</sup>X)<sub>y</sub> (6つの炭素を有する飽和した環)、【ここで、xは7～11の範囲の整数を表し、yは1～5の範囲の整数を表し、x+y=12である】；

- -[-(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>C<sub>6</sub>(R<sup>1</sup>X)<sub>y</sub>-R<sup>1</sup>1-<sub>1</sub>、【ここで、xは0～6の範囲の整数を表し、yは1～6の範囲の整数を表し、nは1以上であり、x+y=4又は6である】で、環状又は直鎖状のもの；

- -[OSi(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>(RX)<sub>y</sub>-1<sub>1</sub>、【ここで、x及びyは0～2の範囲の整数を表し、nは1以上であり、x+y=2である】で、環状又は直鎖状のもの；化合物から選択される。

【0030】開始剤として、特に次の化合物：

- オクタ(2-イソチリルブロミド)オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレン、  
- オクタ(2-アロビオニルブロミド)オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレン、及び  
- ヘキサキス(α-ブロモメチル)ベンゼン、を挙げることができる。

【0031】「休眠」ポリマー鎖及び開始剤と共に、還元段階に関与可能な遷移金属を含有する化合物は、式：

M<sup>n</sup> + X<sup>-n</sup>

【上式中：

- MはCu、Au、Ag、Hg、Ni、Pd、Pt、Rh、Co、Ir、Fe、Ru、Os、Re、Mn、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta及びZnから選択することができ；

- X<sup>-</sup>はハロゲン(特に臭素又は塩素)、OH、(O)1/2、1～6の炭素原子を有するアルコキシ基、(SO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>/2、(PO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>/2、(HPO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>/2、(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>1</sub>、トリフラート、ヘキサフルオロホスファート、メタンスルホナート、アリールスルホナート、SeR、CN、NC、SCN、CNS、OCN、CNO、N<sub>3</sub>及びR'CO<sub>2</sub>基で、R<sub>1</sub>が直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル又はアリール基を表し、R<sub>2</sub>'がH、又は直鎖状又は分枝状で1～6の炭素原子を有するアルキル基、又は一又は複数のハロゲン原子、特にフッ素及び/又は塩素原子で置換されていてもよいアリール基を示すことができ；

- nは金属の電荷である]に相当するものから選択することができる。

【0032】好ましくは、Mが銅又はルテニウムを表し、X<sup>-</sup>が臭素又は塩素を表すものが選択される。特に臭化銅を挙げることができる。

【0033】本発明で使用可能なリガンドとしては、遷移金属を含有する化合物とπ結合を介して配位結合可能な、少なくとも1つの窒素、酸素、リン及び/又は硫黄原子を含有する化合物を挙げることができる。

【0034】また、遷移金属を含有する化合物とπ結合を介して配位結合可能な、少なくとも2つの炭素原子を含有する化合物も挙げることができる。

【0035】さらに、遷移金属を含有する化合物とσ結合を介して配位結合可能な、少なくとも1つの炭素原子を含有し、重集中にモノマーと炭素-炭素結合を形成しない化合物、すなわちモノマーとのβ-付加反応に関与しない化合物を挙げることもできる。

【0036】またさらに、遷移金属を含有する化合物とπ又はσ結合を介して配位結合可能な化合物を挙げることもできる。

【0037】特に、式：

R<sup>9</sup>-Z-(R<sup>1</sup>)<sub>4</sub>-Z<sub>1</sub>-R<sup>10</sup>

【上式中：

- R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は互いに独立して、-C(=Y)R<sup>5</sup>又は-C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>及び/又はYC(=Y)R<sup>8</sup>基(R<sup>5</sup>ないしR<sup>8</sup>及びYは上述した定義を参照)、又は1～4の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、又は1～6の炭素原子を有するアルコキシ基で置換された1～6の炭素原子を有するアルキル基；ヘテロサイクリル基；アリール基；直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル基；又は水素原子であり；R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は結合して、飽和又は不飽和の環を

形成可能であり：

- R<sup>4</sup> は互いに独立して、2～4の炭素原子を有するアルカンジイル類；2～4の炭素原子を有するアルケニレン類；3～8の炭素原子を有するシクロアルカンジイル類；3～8の炭素原子を有するシクロアルケンジイル類；アーレーンジイル類及びヘテロサイクリン類から選択される二価の基を表し；
- Z は、-C(=Y)R<sup>5</sup> 又は-C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> 及び/又はYC(=Y)R<sup>8</sup> 基(R<sup>5</sup> ないしR<sup>8</sup> 及びYは上述した定義を参照)、又は1～4の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、又は1～6の炭素原子を有するアルコキシ基で置換された1～6の炭素原子を有するアルキル基；ヘテロサイクリル基；アリール基；直鎖状又は分枝状で1～20の炭素原子を有するアルキル基；又はO、S、NR<sup>1</sup> 5 又はPR<sup>1</sup> 5 で、R<sup>1</sup> 5 がHを表すものを表し；
- mは0～6である]の化合物を挙げることができる。

【0038】また、式：

R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>C[C(=Y)R<sup>5</sup>]

[上式中：

- R<sup>20</sup> 及びR<sup>21</sup> は互いに独立して、水素原子；ハロゲン原子；直鎖状又は分枝状で1～20、好ましくは1～10の炭素原子を有するアルキル基；アリール基；又はヘテロサイクリル基であり；R<sup>20</sup> 及びR<sup>21</sup> は結合して、飽和又は不飽和の環を形成可能であり；さらに各基は、1～6の炭素原子を有するアルキル基、1～6の炭素原子を有するアルコキシ基又はアリール基で置換可能であり；- R<sup>5</sup> 及びYは上述したものである]の化合物を挙げることもできる。

【0039】さらにリガンドとして、一酸化炭素；置換されていてもよいポルフィリン類及びボルフィセン；置換されていてもよいエチレンジアミン及びプロビレンジアミン；第3級アミンを有するポリアミン類、例えばペンタメチルジエチレントリアミン；置換されていてもよいアミノプロパンール及びアミノエタノール等のアミノアルコール類；置換されていてもよいエチレンジリコール又はプロビレンジリコール等のグリコール類；置換されていてもよいベンゼン等のアーレン類；置換されていてもよいシクロベンタジエン；置換されていてもよいビリジン類及びビピリジン類を挙げることができる。

【0040】開始剤、遷移金属を含有する化合物及び活性剤として作用するリガンドの存在下においてモノマーを重合させることにより、結果として上述した式(1)により表すことのできる星型構造を有するポリマーが生産される：ここでは、モノマーが重合して、開始剤から誘導される多官能中心Aに全て結合する「n」の同様又は異なるポリマー鎖が得られる。

【0041】本発明で追求している目的を達成するため、すなわち從来技術の欠点を示さず、特に柔軟性と可

能性、さらに硬度があり、よって、欠損及び摩擦の両方に対して耐性のある組成物を得るために、次の特徴に相当するポリマーを選択する必要がある：

- 一又は複数のモノマーM<sub>1</sub>を含有しなければならず、その対応ホモポリマーが約0℃以上、好ましくは5℃以上、さらに好ましくは10℃以上のT<sub>g</sub>を示すもの；
- この又はこれらのモノマーM<sub>1</sub>が、モノマーの全重量に対して約5～98重量%の量、好ましくは75～95重量%の量、さらに好ましくは80～90重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの；及び
- 一又は複数のモノマーM<sub>2</sub>をさらに含有しなければならないポリマーで、その対応するホモポリマーが、約0℃以下、好ましくは-5℃以下、さらに好ましくは-10℃以下のT<sub>g</sub>を示すもの；
- この又はこれらのモノマーM<sub>2</sub>が、モノマーの全重量に対して約2～45重量%の量、好ましくは5～25重量%の量、さらに好ましくは10～20重量%の量で、最終ポリマー中に存在しているもの。T<sub>g</sub> (ガラス転移温度)はASTM規格D 3418-97に従い、DSC (示差走査熱量計)で測定される。

【0042】例えば、モノマーM<sub>1</sub>から得られる皮膜形成重合マトリックス中に存在するであろう、小さくて柔軟な瘤塊(nodules)をモノマーM<sub>2</sub>から得ることができる。さらに、本発明の好ましい実施態様において、少なくとも1つのモノマーM<sub>1</sub>又はM<sub>2</sub>は親水性単位、例えば、アルコール、アミン及び/又はアミド単位を含有しており、基体に対するポリマーの付着性をさらに改善することができる。

【0043】本発明で定義されたポリマーは、皮膜を形成しなければならないものであるが、又は皮膜を形成可能な付加的な薬剤を添加することにより、皮膜を形成可能にできるものである。「皮膜形成」という用語は、ポリマーが、基体に適用して溶媒(水性又は有機)が蒸発した後に、透明でひび割れのない皮膜になることを意味するものと理解される。

【0044】皮膜を形成可能なこのような付加的な薬剤は、所望の役割を果たすことができるものとして当業者に知られている任意の化合物から選択することができ、特に、可塑剤及び/又は癒着剤(coalescence agents)から選択することができる。特に：

- グリコール類及びそれらの誘導体、例えばジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル又はエチレングリコールヘキシルエーテル；
- グリセロールエステル類、例えばグリセロールジアセタート(ジアセチン)及びグリセロールトリアセタート(トリアセチン)；

— プロビレングリコール誘導体、特にプロビレングリコールフェニルエーテル、プロビレングリコールジアセタート、プロビレングリコールメチルエーテル、プロビレングリコールエチルエーテル、プロビレングリコールブチルエーテル、ジプロビレングリコールメチルエーテル、ジプロビレングリコールブチルエーテル、ジプロビレングリコールエチルエーテル、トリプロビレングリコールブチルエーテル又はトリプロビレングリコールメチルエーテル；

— 酸エステル類、特にカルボン酸エステル類、例えばクエン酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、炭酸エステル類、酒石酸エステル類、リン酸エステル類又はセバシン酸エステル類；

— オキシエチレン化誘導体、例えばオキシエチレン化油、特に植物性油、例えばヒマシ油；又はオキシエチレン化シリコーン油；の單獨物又は混合物を挙げることができる。

【0045】皮膜を形成可能な付加的な薬剤の量は、組成物において化粧品的に許容可能な性質を保持しつつ、所望の機械的特性を有する皮膜が得られるように、当業者であれば、自身の全知識に基いて選択することができる。

【0046】本発明の好ましい実施態様において、皮膜を形成可能な付加的な薬剤と組合せてもよいポリマーは、110未満、好ましくは1～70、さらに好ましくは5～55の表面硬度を有する皮膜が得られるように選択される。硬度の測定方法は、実施例の前に記載する。

【0047】上述したポリマーは、考慮される用途に応じて、水性、有機又は水性/有機相、特にアルコール又は水性/アルコール相、及び/又は脂肪相に溶解又は分散した形態で媒体中に存在可能である。

【0048】前記ポリマーは、考慮される用途に応じて、当業者により容易に決定することができる量、特に、乾燥状態に基づき、組成物の全重量に対して1～60重量%、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%の量で、本発明の組成物中に存在することができる。

【0049】よって、本発明の化粧品用又は製薬用組成物は、考慮される用途に応じて当業者により選択される化粧品又は製薬的に許容可能な媒体をさらに含有することができる。この媒体は、水相、脂肪相及び/又是有機相を含有可能である。水相は水及び/又は温水及び/又は湧泉水及び/又は鉱水及び/又は花の水(floral water)を含有してもよい。

【0050】また、一又は複数の化粧品的に許容可能な有機溶媒、又は一又は複数の化粧品的に許容可能な有機溶媒と水の混合物を含有することもできる。これらの有機溶媒としては：

— 25°Cで液状のアルコール類、特にC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコール類、例えばエタノール、イソプロパノール、n-

プロパノール、シアセトンアルコール、2-ブトキシエタノール又はシクロヘキサンノール；

— 25°Cで液状のケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサンノール又はアセトン； — 低級C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>カルボン酸エステル類、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、n-ブチルアセタート又は酢酸イソペンチル；

— 25°Cで液状のエーテル類、例えばジエチルエーテル、ジメチルエーテル又はジクロロジエチルエーテル；

— 25°Cで液状のアルカン類、例えばデカン、ヘプタン、ドекサン又はシクロヘキサン；

— 25°Cで液状の環状芳香族化合物、例えばトルエン又はキシレン；

— 25°Cで液状のアルデヒド類、例えばベンズアルデヒド又はアセトアルデヒド；

— それらの混合物；を挙げることができる。

【0051】組成物は、従来からの、動物、植物、鉱物又は合成由来のガム及び/又はロウ、揮発性又は非揮発性油、特に：

— 有機修飾されていてもよい、直鎖状、分枝状又は環状で、揮発性又は非揮発性のシリコーン油；フェニル化シリコーン類；又は室温で液状のシリコーン樹脂及びガム；

— 鉱物性油、例えば流動パラフィン及び流動ワセリン；

— 動物由来の油、例えばベルヒドロスクワレン又はラノリン；

— 植物由来の油、例えば流動トリグリセリド類、例えばヒマワリ、トウモロコシ、ダイズ、ホホバ、ヒヨウタン、グレープシード、ゴマ、ハゼルナッツ、アブリコット、マカダミア、アボカド、スイートアルモンド又はヒマシ油、カプリル酸/カプリーン酸のトリグリセリド類、オリーブ油、グランダナッツ油、菜種油又はヤシ油；

— 合成油、例えばブルセリン(purcellin)油、イソパラフィン、脂肪アルコール類又は脂肪酸のエステル類；

— フッ化又は過フッ化油、又はフッ化シリコーン油；

— 公知の動物性、化石性、植物性、鉱物性又は合成ロウから選択されるロウ、例えばパラフィンロウ、ボリエチレンロウ、カルナuba又はキャンデリラロウ、ミツロウ、ラノリンロウ、シナロウ、ライスワックス(rice wax)、オーリクリーロウ(ouricury wax)、アフリカハネガヤロウ(esparto wax)、コルク纖維ロウ、サトウキビロウ、モクロウ、スマックロウ(sumach wax)、モンタンロウ、マイクロクリスクリンワックス、オゾケライト、フィッシャートロブッシュ合成法により得られるロウ、シリコーンロウ又はそれらの混合物；を単独で、又は混合物として含有可能な脂肪相をさらに含有してよい。

【0052】当業者であれば、考慮される用途に応じた各成分の種類及び量の決定方法は周知であろう。指針を

述べると、組成物が有機溶媒を含有している場合は、該有機溶媒は組成物の全重量に対して25～95重量%、好ましくは60～90重量%の含有量で存在し得る。

【0053】組成物は、化粧品及びマークアップの分野で従来的に使用されている少なくとも1つの水溶性の染料及び／又は少なくとも1つの顔料をさらに含有してもよい。「顔料」という用語は、組成物を着色する及び／又は不透明にすることを意図した、媒体に不溶で、白色又は有色、無機又は有機の粒子を意味する理解すべきものである。顔料は、最終組成物の全重量に対して0～20重量%、好ましくは1～5重量%の割合で、組成物中に存在可能である。それらは、白色又は有色で、無機物及び／又は有機物であり、通常又はナノメートルサイズのものであってよい。無機顔料又はナノビグメントとしては、チタン、ジルコニウム又はセリウムの酸化物、並びに亜鉛、鉄又はクロムの酸化物、又はフェリックブルーを挙げることができる。有機顔料としては、カーボンブラック、及びバリウム、ストロンチウム、カルシウム又はアルミニウムのレーキ類を挙げができる。水溶性の染料としては、考慮される分野において標準的な染料、例えばボンゾーの二ナトリウム塩、アリザンの二ナトリウム塩、キノリンイエロー、アマランスの三ナトリウム塩、タートラジンの二ナトリウム塩、ローダミンの二ナトリウム塩、キサンフトフィル又はフクシンの二ナトリウム塩を挙げることができる。

【0054】さらに、本発明の組成物は、化粧品用又は製薬用組成物に通常使用されるアジュバント類、例えば：

- 化粧品用及び／又は製薬用活性剤、例えば柔軟剤、酸化防止剤、乳白剤、エモリエント、ヒドロキシ酸、消泡剤、保湿剤、ビタミン類、香料、防腐剤、金属イオン封鎖剤、UV遮蔽剤、セラミド類、抗フリーラジカル剤、錯化剤、臭気吸収剤；手入れ用活性剤、抜毛防止剤、抗真菌剤又は消毒薬(antiseptic agents)、又は抗菌剤；

- フィラー、真珠光沢剤、レーキ類、増粘剤、ゲル化剤、ポリマー類、特に固定用又はコンディショニング用ポリマー、噴霧剤、塗基性又は酸性化剤、可塑剤、界面活性剤、展伸剤(spreading agents)、ぬれ剤又は分散剤；
- 付加的な親水性ポリマー、例えばポリ(ビニルアルコール)類及びそれらのコポリマー、多糖類又はセルロースポリマー、又は天然タンパク質又は合成ポリペプチド；

- 水溶性ポリマー；
- 他の皮膜形成ポリマー、例えばアルキド、アクリル及び／又はビニル樹脂、ポリウレタン類及びポリエステル類、セルロース及びセルロース誘導体、例えばニトロセルロース、及びアリールスルホンアミドとホルムアル

デヒドの結合の結果得られる樹脂；水性分散液中の皮膜形成ポリマー、例えばポリウレタン類、ポリエステル-ポリウレタン類、ポリエーテル-ポリウレタン類、ラジカルポリマー、特にアクリル、アクリル-スチレン及び／又はビニル型のもの、ポリエステル類又はアルキド樹脂；又はそれらの混合物；をさらに含有することができる。

【0055】もちろん、当業者であれば、考慮される添加により、本発明の組成物の有利な特性が悪影響を受けないように、又は実質的に受けないように留意して、これらの付加的なアジュバント及び／又はその量を選択するであろう。

【0056】本発明の組成物は、種々の形態、特に水中油型又は油中水型エマルション；水性又は油性の分散液又は溶剤分散液；水性又は油性の溶液又は溶剤溶液の形態；増粘又はゲル化した流動体の形態、半固体状の形態又は柔軟なペースト状の形態；又は固体状の形態、例えばスティック又はチューブ状の形態で提供することができる。好ましくは、増粘してもよい有機溶剤分散液又は溶液、又は水性溶液又は分散液の形態で提供される。

【0057】本発明の組成物は、皮膚、毛髪、睫毛、眉毛、爪、粘膜又は頭皮の美容的又は薬理学的トリートメントの多くに応用されることが見出されている。それらは、ケラチン纖維、特に、天然のものであろうと人工的なものであろうと、爪、睫毛、眉毛及び体毛を含む毛髪のマークアップ用又は手入れ用製品としての特定の用途が知見されている。それらは、特に爪の手入れ用ペース、ネイルラッカー、睫毛及び／又は眉毛用のマスカラ、毛髪用のマスカラ、又は毛髪の手入れ用又はスタイリング用組成物の形態で提供することができる。

#### 【0058】

【実施例】本発明を、次の実施例においてさらに詳細に例証する。

##### A) 硬度の測定。

皮膜の硬度を、ペレソズ(Persoz)振子を使用し、NFT規格30-016(1981年、10月)又はASTM規格D-4-3-6-6に従い測定した。基体に付着した皮膜は、乾燥前に約300ミクロンの厚みを有するものでなくてはならない。30°C、相対湿度50%で24時間乾燥させた後、約100ミクロンの厚みを有する皮膜が得られる；ついで、その硬度を30°C、相対湿度50%で測定した。

##### 【0059】実施例1：開始剤の調製。

調製した開始剤は、5.11.17.23.29.35.4 1.4.7-オクタ(2-ブロビニルブロミド)-4-9,5.0, 5.1.5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6-オクタ(tert-ブチル)カリックス(8)アレーン(M=2378g)である。使用した反応体は次のものである：

カリックス(8)アレン( $M=1298\text{ g}$ )[アルドリ]

ッヂ社(Aldrich)製]

- 式 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Br}-\text{COBr}$ の 2-プロモプロピオニ	15 g
ルブロミド	59.9 g
- トリエチルアミン	28 g
- テトラヒドロフラン(THF)	120 g

【0060】4-(t-ブチル)カリックス(8)アレンと溶媒であるTHFを、攪拌機と温度計を具備した丸底フラスコに添加し；混合物を室温で10分間攪拌した。続いて、約15分かけてトリエチルアミンを添加した。ついで、予めTHFに溶解させておいた2-プロモプロピオニルブロミドを、約1時間30分かけて、約5°Cの温度で添加した。混合物を少なくとも12時間5°Cで攪拌し、ついで温度を室温まで徐々に上げた。

【0061】得られた溶液をTHFを蒸発させて濃縮した。生成物を水／氷の混合液で沈殿させ、ついで、エチルエーテルにより抽出し、抽出物を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。得られた溶液を濃縮し、化合物をメタノ

- モノマー1 : terl-ブチルアクリラート( $T_g=50^\circ\text{C}$ )	100 g
- モノマー2 : アクリル酸イソブチル( $T_g=-20^\circ\text{C}$ )	20 g
- 開始剤(実施例1で調製されたもの)	1.19 g
( $4 \times 10^{-3}$ モルのRBrに相当)	
- CuBr( $4 \times 10^{-3}$ モルに相当)	0.57 g
- ピビリジン( $8 \times 10^{-3}$ モルに相当)	1.25 g

モノマーを予め蒸留しておいた。モノマーを除く反応体を、窒素挿入口を具備する、密封された、火炎処理された反応器中に混合し、ついでモノマー1を添加した。反応器を窒素下にて、約120°Cまで加熱し、ついで120°Cで4時間反応させ、窒素挿入口を取り外した。

【0063】2)第2工程：各分枝末端における第2のブロックの形成。

ついで、モノマー2を添加し、反応体を再度、120°Cで4時間反応させた。反応後、反応混合物を冷却したところ、粘度のある緑の溶液が得られた。この溶液をジクロロメタンに溶解させた。ポリマー溶液を中性アルミニナに通し、得られた透明な溶液をメタノール／水(80/20)の混合物で沈殿させ、ポリマー／沈殿物の比が1/5になるようにした。

【0064】115 g、すなわち9.6%の収率で、粘度

- 実施例2で得られたポリマー	25%
- 順料	適量
- 溶媒(酢酸エチル／酢酸ブチル(90/10))	全体を100%にする量

ポリマーを溶媒の混合物に溶解させた。容易に広がり、適切な硬度と光沢のある皮膜が得られるネイルラッカー

／氷(90/10)の混合液で沈殿させ、化合物／沈殿物の比が1/5になるようにした。23 g、すなわち8.5%の収率で、パウダー状の形態で存在する化合物が得られた。NMR/GC又はHPLCにより特徴付けを行った。得られた化合物は、予想のものと一致する値を示した。

【0062】実施例2：8つの分枝を有し、各分枝がブロックコポリマーである星型ポリマーの調製。

1)第1工程：8つのポリ(tert-ブチルアクリラート)分枝を有する星型ポリマーの調製。  
使用した反応体は次のものである：

のある生成物の形態で存在するポリマーが得られた。このポリマーは、各分枝がブロックコポリマー：カリックス(ポリ(tert-ブチルアクリラート)-ブロック-ポリ(アクリル酸イソブチル))である8つのポリ(アクリル酸イソブチル)分枝を有する星型ポリマーである。GCで特徴付けを行ったところ：THF-直鎖状ポリスチレン等価物、光散乱検出：350000 g/モル(理論量、約240000)；多分散系指標：1.6であった。得られたポリマーは、予想のものと一致する値を示した。ポリマーはエタノールに溶解した。

硬度：50 s

【0065】実施例3：ネイルラッカー。  
以下のものを含有するネイルラッカー用組成物を調製した：

- 実施例2で得られたポリマー	25%
- 順料	適量
- 溶媒(酢酸エチル／酢酸ブチル(90/10))	全体を100%にする量

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
A 61 K	7/043	A 61 K	7/043
	7/06		7/06
	47/30		47/30
C 08 F	4/00	C 08 F	4/00
	18/02		18/02
	297/00		297/00
C 08 K	5/04	C 08 K	5/04
C 08 L	33/00	C 08 L	33/00